

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication :

2 761 629

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

97 04207

⑤① Int Cl⁶ : B 24 B 31/10, B 24 B 29/02, H 01 L 21/302, C 09 G 1/
02, B 24 C 1/08

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 07.04.97.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 09.10.98 Bulletin 98/41.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : SOCIETE FRANCAISE HOECHST
SOCIETE ANONYME — FR.

⑦② Inventeur(s) : JACQUINOT ERIC, RIVOIRE MAU-
RICE et EUVRARD CATHERINE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : RINUY SANTARELLI.

⑤④ NOUVEAU PROCÉDE DE POLISSAGE MECANO-CHIMIQUE DE COUCHES DE MATERIAUX SEMI-
CONDUCTEURS A BASE DE POLYSILICIUM OU D'OXYDE DE SILICIUM DOPE.

⑤⑦ Procédé de polissage mécano-chimique d'une cou-
che de matériau semi-conducteur à base de silicium ou à
base d'oxyde de silicium dopé, dans lequel l'on procède à
une abrasion de la couche de matériau semi-conducteur en
frottant ladite couche à l'aide d'un tissu imprégné d'une
composition abrasive, l'abrasif comprenant une suspension
aqueuse à pH neutre ou proche de la neutralité de silice col-
loïdale et abrasif utilisé à cet effet.

FR 2 761 629 - A1



La présente invention concerne la technique de polissage mécano-chimique de matériaux semi-conducteurs utilisés lors de la fabrication des circuits intégrés.

L'intégration croissante des circuits intégrés a nécessité le développement de nouvelles technologies telles que le polissage mécano-chimique appliqué à l'aplanissement de surfaces comportant des motifs en relief.

Les technologies actuelles nécessitent de polir principalement l'oxyde de silicium et certains métaux tels que le tungstène. Les procédés de polissage de ces matériaux sont donc bien maîtrisés.

Le polissage mécano-chimique de matériaux semi-conducteurs à base de silicium ou à base d'oxyde de silicium dopé, tel que le silicium polycristallin, le silicium épithaxié, le silicium amorphe, le verre de phosphosilicate (appelé plus communément PSG) ou le verre de borophosphosilicate (appelé plus communément BPSG) est encore très mal maîtrisé du fait que les abrasifs existants n'y sont pas bien adaptés.

Le développement d'un abrasif spécifique au polissage de ces matériaux est fondamental pour la réussite de ces nouvelles technologies.

Dans la littérature, il a été décrit le polissage de polysilicium par des suspensions aqueuses de silice colloïdale de pH basique, le plus souvent compris entre pH 9 et pH 12,5. Le pH de ces suspensions aqueuses de silice colloïdale a été rendu basique grâce à l'addition d'hydroxyde de métal alcalin tel que la soude ou la potasse, ou par l'addition d'une amine soluble dans l'eau (voir en particulier M.T. Bohr et al, WO-A-9627206, M. Motoshu et al, US-A-5.376.222, A.V. Gelatos et al, US-A-5.324.690, R.L. Lachapelle, US-A-3.328.141, S. Yamamichi et al, JP-A-07074313, M. Watanabe et al, JP-A-07249600).

L'utilisation de telles suspensions aqueuses basiques présente un certain nombre d'inconvénients. On obtient une mauvaise uniformité de polissage, en particulier sur les bords de la plaque à polir, appelée plus communément du terme anglais "wafer".

La demanderesse s'est donc donné pour but principal, une amélioration de l'uniformité de polissage des couches des matériaux précédemment cités, utilisés comme semi-conducteurs dans la fabrication des circuits intégrés.

5 Il faut préciser que le polissage pourra être effectué sur pleine plaque ou sur plaque avec reliefs, afin d'aplanir ces reliefs.

Les matériaux concernés par l'invention intègrent comme on l'a vu ci-dessus, les matériaux à base de silicium ou à base de silicium dopé tels que le silicium polycristallin, le silicium épithaxié, le silicium amorphe, le verre de
10 phosphosilicate, ou le verre de borophosphosilicate, ces deux derniers étant à base d'oxyde de silicium dopé.

Pour réaliser toutes ces améliorations dans le polissage mécano-chimique des couches de silicium ou d'oxyde de silicium dopé, il a été constaté de façon surprenante et inattendue, que l'utilisation d'une suspension de silice
15 colloïdale, notamment une suspension comprenant ou de préférence essentiellement (plus de 50%, notamment plus de 60%, particulièrement plus de 80%, plus particulièrement plus de 90%, tout particulièrement plus de 99%) constituée de fines particules individualisées de silice non liées entre elles par des liaisons siloxanes et utilisées en milieu neutre ou proche de la neutralité,
20 permettait d'améliorer considérablement l'uniformité de polissage, tout en conservant une bonne vitesse d'attaque, ainsi que d'excellentes qualités d'aplanissement et de surfaces, en particulier la quasi absence de rugosité.

C'est pourquoi la présente invention a pour objet l'utilisation d'un abrasif qui comprend une suspension aqueuse à pH neutre ou proche de la
25 neutralité de silice colloïdale contenant de préférence des particules de silice colloïdale individualisées, non liées entre elles par des liaisons siloxanes, pour le polissage mécano-chimique d'une couche de matériau semi-conducteur utilisé lors de la fabrication des circuits intégrés, ainsi qu'un procédé de polissage mécano-chimique d'une couche de matériau semi-conducteur à base
30 de silicium dans lequel on procède à une abrasion d'une couche de matériau semi-conducteur en frottant ladite couche à l'aide d'un tissu imprégné d'une

composition abrasive, caractérisé en ce que l'abrasif comprend une suspension aqueuse à pH neutre ou proche de la neutralité de silice colloïdale de préférence comprenant des particules individualisées de silice colloïdale, non liées entre elles par des liaisons siloxanes, et de l'eau comme milieu de suspension, et est notamment essentiellement constitué d'une telle suspension aqueuse à pH neutre ou proche de la neutralité.

Pour le polissage mécano-chimique des couches de matériaux à base de silicium, tel que le silicium polycristallin, le silicium épithaxié ou le silicium amorphe, ou à base d'oxyde de silicium dopé tel que le verre de phosphosilicate (ou PSG) ou le verre de borophosphosilicate (BPSG), les suspensions aqueuses de silice colloïdale utilisées possèdent de préférence des diamètres de particules individuelles compris entre 3 et 250 nm notamment entre 7 et 150 nm, particulièrement entre 10 et 100 nm.

De telles suspensions aqueuses de silice colloïdale peuvent être obtenues, soit à partir de silicates alcalins, en particulier, de sodium ou de potassium, soit à partir de silicate d'éthyle. Dans les deux cas, à partir des moyens connus de l'homme de l'art, et décrits plus particulièrement par K.K. Iler, dans "The Chemistry of Silica ", chapitre 9, pages 331 à 343, Ed. Wiley Interscience 1979, on peut obtenir des suspensions aqueuses à pH neutre ou proche de la neutralité, de silice colloïdale contenant des particules individualisées, non liées entre elles par des liaisons de type siloxane de diamètre compris entre 3 et 250 nm.

Dans des conditions préférentielles de mise en oeuvre du procédé selon l'invention, on utilise des suspensions aqueuses à pH neutre ou proche de la neutralité de silice colloïdale ayant un pH compris entre 6 et 8, particulièrement entre 6,5 et 7,5.

Dans d'autres conditions préférentielles de mise en oeuvre du procédé selon l'invention, les diamètres des particules élémentaires des suspensions de silice colloïdale sont compris entre 3 et 250 nm, particulièrement entre 10 et 100 nm.

Dans encore d'autres conditions préférentielles de mise en oeuvre du procédé selon l'invention, la concentration pondérale en produit de polissage, c'est-à-dire de silice, est de 5 à 50 %, préférentiellement de 15 à 40 %.

- 5 Un avantage principal de l'invention est l'amélioration du polissage mécano-chimique de couches de matériau semi-conducteur tel que le polysilicium par utilisation de suspensions aqueuses de silice colloïdale à pH neutre ou proche de la neutralité.

Cette amélioration peut être par exemple essentiellement
10 démontrée par des tests d'uniformité d'attaque du polissage tout en conservant une vitesse d'attaque du matériau semi-conducteur acceptable. Cette uniformité d'attaque du polissage représente la variation d'épaisseur de polysilicium sur une même plaque. Elle est calculée à partir de mesures de polysilicium sur une même plaque avant et après polissage (voir fig. 1a et fig.

- 15 1b) selon la formule suivante :

$$U = \frac{\text{Epaisseur maxi} - \text{Epaisseur mini}}{2 \times \text{Epaisseur moyenne enlevée}} \times 100$$

- 20 Plus la valeur obtenue est basse, plus l'uniformité d'attaque est satisfaisante.

Un autre avantage de l'invention est que les suspensions aqueuses à pH neutre ou proche de la neutralité de silice colloïdale, notamment constituées de particules individualisées, non liées entre elles par
25 des liaisons siloxanes, ont une très bonne stabilité dans le temps, d'où résulte l'absence de sédimentation des particules au cours du temps de stockage.

La présente demande a enfin pour objet un abrasif pour le polissage mécano-chimique d'une couche de matériau semi-conducteur à base de silicium tel que le silicium polycristallin, le silicium épithaxié ou le silicium
30 amorphe ou à base d'oxyde de silicium dopé tel que le verre de phosphosilicate (PSG) ou le verre de borophosphosilicate (BPSG), comprenant un tissu imprégné d'une composition liquide abrasive contenant une suspension

aqueuse à pH neutre ou proche de la neutralité de silice colloïdale, de préférence comprenant des particules individualisées non liées entre elles par des liaisons siloxanes, de diamètre compris entre 3 et 250 nanomètres, de pH compris entre 6 et 8.

- 5 Des suspensions tout particulièrement préférées, développées par la Société Française Hoechst, sont décrites ci-dessus dans les conditions opératoires du procédé.

Les exemples suivants permettront de mieux comprendre l'invention.

10 EXEMPLE 1 :

Exemple de polissage avec des abrasifs à base de suspensions aqueuses à pH neutre de silice colloïdale.

Sur chaque plaquette étudiée est réalisé un dépôt de polysilicium d'environ 0,4 μm qui est mesuré avant et après polissage.

- 15 La plaquette est ensuite polie grâce au procédé standard suivant :

- force d'appui : 0,7 daN/cm²
- vitesse de plateau : 40 tours/mn
- vitesse de tête (carrier) : 45 tours/mn
- température : 20°C

- 20 - débit d'abrasif: 50 cm³ /mn

- tissu: IC 1400 sur Suba 4 de RODEL PRODUCTS

Avec une silice colloïdale dont les caractéristiques sont les suivantes :

- pH de la suspension aqueuse : 7

- 25 - diamètre moyen des particules élémentaires

de silice colloïdale : 50 nm

- concentration pondérale en silice colloïdale : 30 %

On obtient :

- un pourcentage d'uniformité de 4 %.

- 30 - une vitesse d'attaque de polysilicium de 1300 Å/mn

EXEMPLE 2

Exemples de polissage avec des abrasifs à base de suspensions aqueuses proches de la neutralité de silice colloïdale.

5 Dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'exemple 1 en utilisant les mêmes silices colloïdales et en faisant varier seulement le pH on obtient les résultats suivants :

a) à pH 6

- un pourcentage d'uniformité de 4,6 %
- une vitesse d'attaque de polysilicium de 820 Å/mn

10

b) à pH 8

- un pourcentage d'uniformité de 6 %
- une vitesse d'attaque du polysilicium de 1950 Å/mn

Expérimentation 1 :

15 Exemple de polissage avec des abrasifs à base de suspensions aqueuses basiques de silice colloïdale.

Dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'exemple 1 en utilisant les mêmes silices colloïdales mais en les appliquant en milieu basique, on obtient les résultats suivants :

20

a) à pH 10

- un pourcentage d'uniformité de 18 %
- une vitesse d'attaque du polysilicium de 3550 Å/mn

b) à pH 11

25

- un pourcentage d'uniformité de 30 %
- une vitesse d'attaque du polysilicium de 7088 Å/mn

Expérimentation 2 :

Exemple de polissage avec des abrasifs à base de suspensions aqueuses acides de silice colloïdale.

Dans les mêmes conditions que celles décrites dans l'exemple 1 en utilisant les mêmes silices colloïdales mais en les appliquant en milieu acide à pH 2,2 on obtient les résultats suivants :

- un pourcentage d'uniformité de 8 %
- 5 - une vitesse d'attaque du polysilicium de 470 Å/mn

On constate donc que l'utilisation de suspensions de silice colloïdale à pH neutre ou proche de la neutralité permet d'obtenir une bonne uniformité de polissage tout en conservant une bonne vitesse d'attaque, un très bon état de surface de la plaque et un excellent aplanissement.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de polissage mécano-chimique d'une couche de matériau semi-conducteur à base de silicium ou à base d'oxyde de silicium
5 dopé, dans lequel l'on procède à une abrasion de la couche de matériau semi-conducteur en frottant ladite couche à l'aide d'un tissu imprégné d'une composition abrasive, caractérisé en ce que l'abrasif comprend une suspension aqueuse à pH neutre ou proche de la neutralité de silice colloïdale.

2. Procédé de polissage mécano-chimique selon la revendication
10 1, caractérisé en ce que la suspension aqueuse de silice colloïdale comprend des particules de silice colloïdale individualisées, non liées entre elles par des liaisons siloxanes, et de l'eau comme milieu de suspension.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que la suspension aqueuse de silice colloïdale à pH neutre ou proche de la
15 neutralité a un pH compris entre 6 et 8.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que la suspension aqueuse de silice colloïdale, à pH neutre ou proche de la neutralité, a un pH compris entre 6,5 et 7,5.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4,
20 caractérisé par le fait que la suspension aqueuse de silice colloïdale à pH neutre ou proche de la neutralité, comprend des particules individualisées de silice colloïdale non liées entre elles par des liaisons siloxanes, de diamètre compris entre 3 et 250 nanomètres.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé par le fait que la
25 suspension aqueuse de silice colloïdale à pH neutre ou proche de la neutralité, comprend des particules individualisées de silice colloïdale non liées entre elles par des liaisons siloxanes, de diamètre compris entre 10 et 100 nanomètres.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que la suspension aqueuse de silice colloïdale à pH neutre ou proche de la
30 neutralité, est utilisée à une concentration pondérale en silice comprise entre 5 et 50 %.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait que la suspension aqueuse à pH neutre ou proche de la neutralité, de silice colloïdale est utilisée à une concentration pondérale en silice comprise entre 15 et 40 %.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que le matériau semi-conducteur est à base de silicium polycristallin, de silicium épithaxié, de silicium amorphe ou à base d'un oxyde de silicium dopé choisi parmi le verre de phosphosilicate (PSG) et le verre de borophosphosilicate (BPSG).

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé par le fait que la couche de matériau semi-conducteur est à base de silicium polycristallin.

11. Un abrasif pour le polissage mécano-chimique d'une couche de matériau semi-conducteur à base de silicium tel que le silicium polycristallin, le silicium épithaxié ou le silicium amorphe ou à base d'oxyde de silicium dopé tel que le verre de phosphosilicate (PSG) ou le verre de borophosphosilicate (BPSG), comprenant un tissu imprégné d'une composition liquide abrasive contenant une suspension aqueuse à pH neutre ou proche de la neutralité de silice colloïdale comprenant des particules individualisées non liées entre elles par des liaisons siloxanes, de diamètre compris entre 3 et 250 nanomètres, de pH compris entre 6 et 8.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 542589
FR 9704207

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	US 3 170 273 A (MONSANTO) * exemples 1-3 *	1-8,11
Y	---	1-9
Y	US 4 664 679 A (KOHYAMA ET AL) * colonne 1, ligne 14 - ligne 19; exemple 5 *	1-9
X	---	1-4
X	US 4 117 093 A (BRUNNER ET AL) * colonne 3, ligne 53 - colonne 4, ligne 38 *	1,3,4,6,7
X	EP 0 684 638 A (SHIN-ETSU HANDOTAI) * revendications *	1,3,4,9
X	EP 0 745 656 A (SUMITOMO CHEMICAL) * page 4, ligne 35 - ligne 42 *	1,3,4,10
X	EP 0 363 100 A (CANON) * page 6, ligne 12 - ligne 14; revendications 1,2 *	1-11
A	SUGIMOTO F ET AL: "A PH CONTROLLED CHEMICAL MECHANICAL POLISHING METHOD FOR ULTRA-THIN BONDED SOI WAFER" DIGEST OF TECHNICAL PAPERS OF THE SYMPOSIUM ON VLSI TECHNOLOGY, KYOTO, MAY 17 - 19, 1993, no. -, 17 mai 1993, INSTITUTE OF ELECTRICAL AND ELECTRONICS ENGINEERS, page 113/114 XP000462930 * figure 3 *	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		H01L C09K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
3 décembre 1997		Gori, P
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intermédiaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1

EPO FORM 1503 03 92 (P4/C13)